# DIE EINWIRKUNG

VON

# PHOSPHORPENTACHLORID

AUF

# PHTALSÄURE-ANHYDRID.

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**RUDOLF HOCH**

AUS

RIETH (SACHSEN-MEININGEN).

**FREIBURG IN BADEN.**

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

SEINEM PATHEN

Herrn Commerzienrath Rudolf Hieronymi

zu Gotha

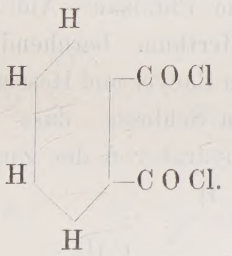
in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

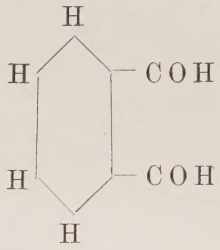
https://archive.org/details/IA41550801_0147

Die Stellung der beiden Chlor-Atome im Phtalylchlorür ist schon vielfach der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Man nahm zuerst als feststehend an, dass die beiden Chlor-Atome symmetrisch am Kohlenstoff liegen, dass für je eine Hydroxylgruppe in der Phtalsäure „ein“ Chlor-Atom eingetreten sei und dem Phtalylchlorür daher folgende Strukturformel zukomme:

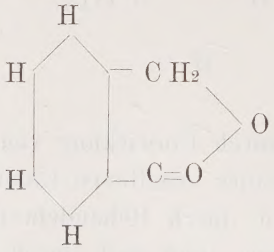



Aus diesem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure erhaltenen Chlorür wurde nun vor einigen Jahren durch Behandeln mit gasförmiger Jod-Wasserstoffsäure (und auch durch Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung) ein Körper gewonnen,

in welchem die beiden Chlor-Atome durch Wasserstoff substituirt sind, und dem deshalb folgende Formel zukommen müsste:




der mithin als das Doppel-Aldehyd der Phtalsäure aufzufassen wäre. Die ersten genauen Untersuchungen dieses Körpers von Baeyer und Hessert*) haben indessen gezeigt, dass in demselben die „C O H“ Gruppen unmöglich die symmetrische Constitution besitzen. Der Körper zeigt sich ausserordentlich beständig gegen conc. Schwefelsäure, reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht etc., hat überhaupt keine Aldehyd-Eigenschaften; auch die von „Kolbe“ aufgefundene Verbindung von schwefligsaurem Phtalsäure-Aldehyd-Natron erwies sich auf einem Irrthum beruhend. Die weiteren Untersuchungen von Baeyer und Hessert**) führten denn auch bald zu dem Schlusse, dass dieser Körper ein lactidähnliches Anhydrid von der Zusammensetzung:



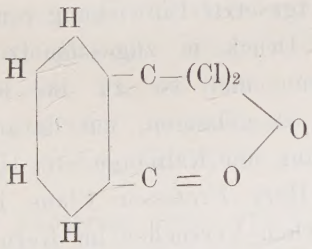

*) Ber. d. chem. Ges. X S. 1447.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 11 I S. 237.

sein dürfte. Der bisher „Phtalaldehyd“ genannte Körper ist daher als das Anhydrid einer Oxybenzylcarbonsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\ OH \\ CO\ OH \end{matrix}$$

zu betrachten, er wurde von da an unter dem Namen „Phtalid“ in den Lehrbüchern der organischen Chemie aufgeführt.

Man hat somit die Berechtigung erlangt, auch anzunehmen, dass im Phtalylchlorür die beiden Chlor-Atome sich nicht symmetrisch, sondern unsymmetrisch am Kohlenstoff angelagert haben. Und zwar leitet sich dann das Chlorid von dem Anhydrid der Phtalsäure so ab, dass nicht für den anhydrischen Sauerstoff, sondern für eines der beiden symmetrisch an Kohlenstoff gelagerten Sauerstoff-Atome „2 Chlor“ eingetreten sind; est ist demnach dem Phtalylchlorür die Strukturformel



zuzuschreiben.

Wenn nun durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Orthophtalsäure obiges Phtalylchlorür entsteht, so konnte man die Bildung dieses Körpers auch bei

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid umsomehr erwarten, als bekanntlich „anhydrische“ Sauerstoffe mit Phosphorpentachlorid weit weniger oder gar nicht reagiren.

Jedenfalls musste es interessant sein, zu erfahren: „Ob bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid in erster Linie dasselbe Phtalylchlorür erhalten wird, wie bei der Einwirkung auf Phtalsäure.

Da durch Untersuchungen überhaupt bisher noch nicht festgestellt war, in welcher Weise Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid einwirkt, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus die nöthigen Versuche zur Aufklärung dieser Frage angestellt.

Dieselben bezweckten nicht nur ein (event. mehrere) Sauerstoff-Atome im Phtalsäure-Anhydrid durch Chlor zu ersetzen, und die oben angeführte Vermuthung, die Bildung des schon bekannten Phtalylchlorür's betreffend, event. zu bestätigen, sie hatten vielmehr auch noch den Zweck, „Chlor“ für Wasserstoff im Benzolkern durch fortgesetzte Einwirkung von Phosphorpentachlorid unter Druck in zugeschmolzenen Glasröhren zu substituiren, und so zu im Kern gechlorten Phtalylchlorid zu gelangen, um daraus dann wieder durch Zersetzung mit Kalilauge etc. Chlor-Phtalsäuren darzustellen. Herr Professor Claus hatte schon bei früheren ähnlichen Versuchen im Kern gechlorte Verbindungen erhalten, deren Constitution indessen damals nicht sicher festgestellt worden war.

Wenn es gelang, auf die angeführte Weise „Chlorphtalylchlorid, d. h. solche auch im Benzol-Kern „Chlor“ enthaltende Chloride, darzustellen, so konnte in der

noch so mangelhaften Kenntniss der Chlorphtalsäuren ein weiterer Schritt vorwärts gethan werden.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen haben nun gezeigt, dass die oben ausgesprochene Vermuthung über die Entstehung des schon bekannten Phtalylchlorürs aus dem Phtalsäure-Anhydrid sich zwar vollständig bestätigt, dass indessen der weitere Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid in ganz anderer Weise stattfindet, als ursprünglich angenommen wurde. Die Untersuchungen wurden soweit fortgesetzt, bis eine Einwirkung überhaupt nicht mehr bemerkt wurde.

In nachstehender Abhandlung habe ich die gemachten Erfahrungen näher beschrieben.

Das Phtalylchlorür wurde zuerst (J. B. 1863 S. 393) in einer Mittheilung von Müller erwähnt. Derselbe beschrieb in der betreff. Notiz einige Eigenschaften desselben, liess indessen den weiter angekündigten Bericht nicht nachfolgen.

Einige Jahre später (Annalen 143 S. 259) veröffentlichte Wischin ein Verfahren zur Darstellung des Phtalylchlorür's: Derselbe erhielt es durch Einwirkung von reichlich zwei Theilen Phosphorpentachlorid auf einen Theil bei 100° C. getrockneter Phtalsäure nach 5—6stündigem Kochen im Oelbad. —

Bei der Ausführung dieser Arbeit habe ich nebenher noch folgende Beobachtungen gemacht: Die Orthophtalsäure krystallisirt bekanntlich meist in kurzen Prismen; stellt man sie aus Phtalylchlorür dar, indem man dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt, so erhält man grosse, concentrisch angeordnete Blätter, die einen schwachen Stich in's gelbliche zeigen. Die so erhaltene Phtalsäure ist sehr schwer löslich in Aether, und hat den Schmelz-

punkt 203° C. (uncorr.). Dieselbe schmilzt langsam aber vollständig bei dieser Temperatur.

Die Bestimmungen des Schmelzpunkts wurden mit dem Normal-Thermometer des hiesigen Laboratoriums ausgeführt. Man findet für die Orthophtalsäure in der Literatur sehr verschiedene Schmelzpunktangaben als: 178°, 184°, 203°, 213° C.

Aus meinen Untersuchungen glaube ich nun bestimmt schliessen zu können, dass alle die Säuren, deren Schmelzpunkt niedriger liegt als 203° C., unrein sind.

Ich hatte derartige Verbindungen sehr oft unter den Händen, dieselben zeigten vielfach constanten Schmelzpunkt, namentlich wurde 184° C. sehr oft beobachtet. Brachte ich die Verbindung auf ein Filter und übergoss dieselbe wiederholt mit Aether, so gelang es meistens, die verunreinigende Beimengung zu entfernen und schliesslich im Rückstand die Säure vom Schmelzpunkt 203° C. zu erhalten. Wie ich durch die Analyse der Säure vom Schmelzpunkt 184° C. und durch einige Baryt-Bestimmungen des Baryt-Salzes feststellte, ist die verunreinigende Substanz meistens eine sehr geringe (eine Bestimmung des Kohlenstoffs ergab z. B. nur ca. 0,4 % zu wenig).

Das Anhydrid der Phtalsäure wird gewöhnlich durch Sublimation der Säure in langen Nadeln erhalten.

Es kann indessen auch durch ganz allmähliche Zersetzung des Phtalylchlorür's erhalten werden: Dies lässt sich am besten dadurch erreichen, dass man dasselbe unter nicht ganz dichtem Verschluss aufbewahrt; die betreffenden Krystalle bilden sich meist sehr gut in „pyramidaler Form“ aus.

Als Ausgangsmaterial für diese Arbeit wählte ich ein durch Sublimation gereinigtes Phtalsäure-Anhydrid vom Schmelzpunkt 128° C., zum Theil auch ein technisches Produkt, von der badischen Anilin- und Sodafabrik bezogen.

## Die Einwirkung von ein und mehreren Molekülen Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid bei niederer und höherer Temperatur.

### Ein Molekül auf ein Molekül.

In Glasröhren von ca. $2^1/_2$ cm Durchmesser und 40—45 cm Länge wurde ein Molekül Phosphorpentachlorid mit ein Molekül Phtalsäure-Anhydrid eingeschlossen und im Gasofen (Explosionsofen) auf 120—130° C. erhitzt. Beim Herausnehmen der Röhren nach ca. 6 Stunden zeigte es sich, dass eine Einwirkung nicht stattgefunden hatte. Ebenso fand bei 140—150° C., sowie beim Erhitzen von mehreren anderen Röhren auf 155° C. ca. 12 Stunden lang und mit zeitweiser Unterbrechung und Abkühlen der Temperatur auf ca. 100—110° C., damit das event. dissocirte Phosphorpentachlorid immer wieder regenerirt werde, eine vollständige Einwirkung **nicht** statt; immer wieder war unangegriffenes Phosphorpentachlorid und Phtalsäure-Anhydrid vorhanden; es war dies umsomehr auffallend, da Phosphorpentachlorid allerdings schon schwieriger unter 150° C. unter gewöhnlichem Druck dissocirt, aber doch anzunehmen war, dass die Dissociation bei dem durch obige Temperatur veranlassten höheren Druck vor sich gehen, und daher eine glatte Umsetzung bei letzterer Temperatur zu er-

warten stand. Eine glatte Einwirkung konnte erst bei ca. 190° C. durch etwa zehnstündiges Erhitzen, oder wie ich später fand, bei 170° C. erzielt werden, wenn man die Einwirkung lange genug fortsetzt. Man erhält auf diese Weise eine klare, hellgelbe Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhren (was im weiteren Verlauf der Untersuchung stets durch Aufblasen der Capillare durch Bunsen'schen Brenner geschah), zeigt sich nicht der geringste Druck.

Die Flüssigkeit wird der fraktionirten Destillation unterworfen: Es kommt hierbei meist etwas Salzsäure-Gas zum Vorschein, welches in der Flüssigkeit gelöst ist; hierauf destillirt zuerst die Phosphor-Verbindung von ca. 100 –110° C., dann Gemische von Säurechloriden und Phosphoroxychlorid meist in geringer Menge, und zuletzt bei 269—270° C. eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die sich mit dem von Wischin beschriebenen Phtalylchlorür identisch erwies. Das erste Destillat von 140° C. an aufwärts wird nochmals für sich destillirt und dadurch noch eine beträchtliche Menge Phtalylchlorür gewonnen. Die Einwirkung verläuft der Hauptsache nach nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_4 \begin{matrix} C = O \\ C = O \end{matrix} > O + P Cl_5 = C_6 H_4 \begin{matrix} C \\ C = O \end{matrix} \begin{matrix} (Cl)_2 \\ > O \end{matrix} + P O Cl_3.$$

Wenn man bei der angegebenen niederen Temperatur arbeitet, so wird etwas mehr reines Phtalylchlorür erhalten, als das angewandte Anhydrid beträgt. Die Bestimmung des Chlor-Gehalts in dem so erhaltenen

Chlorür ergab bei der Analyse der direct erhaltenen Substanz zuerst 33,74 % Cl, während theoretisch 34,9 % verlangt werden. Nach einigen Tagen krystallisirte aus dem zur Aufbewahrung des Chlorürs dienenden Gefässe Phtalsäure-Anhydrid aus. Es lässt sich daher der zu niedrige Chlor-Gehalt leicht erklären; eine zweite Analyse ergab denn jetzt auch nach Trennung des ausgeschiedenen Anhydrid's ein richtiges Resultat. Durch Anwendung von nur etwas mehr als 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid wurde diesem letzten Umstand vorgebeugt und Chlorür erhalten, das die theoretische Menge „Chlor" enthält. Die erwähnte Darstellung aus Phtalsäureanhydrid übertrifft die von Wischin bei Weitem an Bequemlichkeit und Billigkeit, und dürfte allen denen angenehm sein, die Phtalylchlorür gebrauchen. 1 Kilo dieser Substanz, welche seither im Handel ca. 120 M. kostet, lässt sich für 45 M. gut darstellen, wobei ich das als Nebenprodukt erhaltene Phosphoroxychlorid gar nicht in Betracht ziehe. Wischin braucht, um ein Molekül Säure in's Chlorür überzuführen, mehr als zwei Moleküle Pentachlorid. Schon beim Mischen des Phosphorpentachlorid's mit der Säure — an und für sich keine angenehme Arbeit, die aber nöthig ist — geht viel davon durch Zersetzung verloren. Nach meinen Erfahrungen, die ich bei der Darstellung des Phtalylchlorür's nach Wischin wiederholt machte, sind drei Moleküle Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Säure zur völligen Ueberführung erforderlich, während nach vorstehenden Angaben dasselbe schon mit einer Kleinigkeit mehr als einem Molekül erreicht, und dabei noch eine bessere Ausbeute erzielt wird.

Die Röhren wurden von mir bis zu **fünf Mal** in

Gebrauch genommen, und konnten zuerst mit ca. 20 Gramm Anhydrid und den entsprechenden ca. 30 Gramm Phosphorpentachlorid beschickt werden. „Mischen“ der Substanzen ist nicht erforderlich, man schichtet dieselben einfach übereinander. – Die Angaben, dass sich das Phtalylchlorür mit Wasser nur äusserst langsam zerlegt, kann ich nicht bestätigen. Nach meinen Beobachtungen geht die Zersetzung sehr rasch vor sich, namentlich beim Aufkochen. Ja es genügt das Offenstehen oder ein schlechter Verschluss des zum Aufbewahren dienenden Glases, um das Chlorür zum Theil schon in ganz kurzer Zeit wieder in's Anhydrid und durch Aufnahme eines weiteren Molekül Wasser's in die Säure zu verwandeln:

$$(C_6H_4\begin{matrix}C(Cl)_2\\CO\end{matrix}>O + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}C=O\\C=O\end{matrix}>O + 2\,HCl)$$

Das Phtalylchlorür siedet, wenn grössere Quantitäten auf Einmal schnell destillirt werden, constant bei 269—270° C. Dasselbe ist für sich im Rohr erhitzt ausserordentlich beständig: selbst beim Erhitzen auf 300° C. tritt keine wesentliche Zersetzung ein. Ja selbst bei einer Temperatur von 330° C. färbt sich die Flüssigkeit nur schwach braun. Unterwirft man dieselbe der fraktionirten Destillation, so findet man den Siedepunkt der Hauptmasse einige Grade tiefer liegen: auch wird durch Zersetzung dieses Chlorürs keine reine Phtalsäure, sondern ein verunreinigtes Produkt, dessen Schmelzpunkt bei ca. 184—187° C. liegt, erhalten.

Im Grossen und Ganzen geht übrigens die Einwirkung von einem Molekül Phosphorpentachlorid auf ein

Molekül Anhydrid auch bei höherer Temperatur ähnlich vor sich, wie verschiedene Versuche zeigten, in denen ich die Temperatur bis zu 300° C. steigerte. Die Ausbeute wird indessen in diesen Fällen eine geringere; auch konnte beim Hauptdestillat nicht mehr der frühere Siedepunkt beobachtet werden; derselbe lag einige Grade tiefer; bei der Zersetzung mit Wasser verhielt es sich, wie das für sich auf ca. 300° C. erhitzte Phtalylchlorür.

In dem ersten Destillat, welches die Phosphor-Verbindung enthält, findet sich regelmässig etwas Phtalsäure, wenn man dasselbe mit Wasser behandelt. Ob diese in Form einer Verbindung ursprünglich in dieser Flüssigkeit vorhanden ist, konnte ich nicht constatiren; durch wiederholte Destillation wurde keine Aufklärung erzielt. Beim Absaugen der Phosphor-Verbindung (in einer gewöhnlichen Waschflasche und einer dergleichen mit concentrirter Schwefelsäure zum Trocknen der Luft als Vorlage) mit Hülfe eines durch die Saugpumpe erzeugten Luftstromes, blieb ein kleiner Rückstand, der unter 180° C. schmolz, meist indessen so wenig, dass eine nähere Untersuchung nicht vorgenommen wurde.

Die obenerwähnte, beim Abdestilliren entweichende Salzsäure rührt nicht, wie ich erst annahm, von der Zersetzung eines geringen Theiles Phosphorpentachlorid her, veranlasst durch die dem Anhydrid anhaftende Feuchtigkeit, da dieses nicht speciell getrocknet wurde, es tritt vielmehr zugleich — wenn auch nur in geringem Verhältniss — eine Substitution für „H“ im Benzolkern ein. Zersetzt man nämlich das von 240—260° C. erhaltene Destillat (meist wenig) mit Wasser, so lässt sich aus der erhaltenen Lösung mit Aether eine Verbindung ausziehen,

die zuerst den Schmelzpunkt von ca. 170—190° C. zeigt. Löst man den Körper nochmals in Wasser, schüttelt wieder mit Aether aus und wiederholt dasselbe mehrere Male, so beginnt die Substanz schon von 125° C. an zu schmelzen (125—180° C.). Dieselbe hat alle Eigenschaften einer Säure (saure Reaction, mit $K_2 Co_3 = Co_2$), ist indessen nicht rein zu erhalten gewesen; nach dem Glühen mit reinem Aetzkalk etc. gibt der Körper eine ziemlich starke Chlor-Reaction. Die Verbindung kann Monochlorphtalsäure sein, die mit gewöhnlicher Phtalsäure verunreinigt ist. Da ich im weiteren Verlauf der Arbeit Chlorbenzoësäuren erhielt, so untersuchte ich das entweichende Gas auf Kohlendioxyd und Phosgengas durch Einleiten desselben in Baryt-Wasser, ohne indessen zu einem sicheren Schluss zu gelangen; es entsteht zwar eine Trübung des $Ba(oh)_2$, die indessen ebenso gut durch die in dem Destillationsapparat beim Erhitzen mit ausgetriebener Luft veranlasst sein kann, die bekanntlich (speciell im Laboratorium) immer „$Co_2$“ haltig ist. — Von met. Natrium wird Phtalylchlorür in absolut ätherischer Lösung nur äusserst langsam angegriffen, selbst beim Erhitzen im Rohr auf 220° C. konnte nur eine sehr allmähliche Einwirkung bemerkt werden.

**Die Einwirkung von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid und von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Phtalylchlorür.**

Wie mehrere vergebliche Versuche zeigten, geht die Einwirkung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Phtalsäure-Anhydrid nicht bei der niederen Temperatur, wie bei dem vorigen Versuch vor sich. Man muss eine Temperatur von 260—280° C. anwenden, um in 10 Stunden die angegebenen Substanzmengen zur völligen Umsetzung zu bringen. Es wird eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit erhalten. Beim Oeffnen der Röhren tritt ziemlich starke Gasentwicklung auf. Destillirt man fraktionirt, so entweicht wie früher erst Gas. Die Phosphor-Verbindungen gehen von 90° an über (bei ca. 135° dann etwa nicht in Reaction getretenes Phosphorpentachlorid); bis 170° C. kommen hierauf meist noch einige Tropfen Phosphoroxychlorid, dem etwas Säurechlorid beigemengt ist. Wird die Destillation über einem Drahtnetz vorgenommen, so fällt dann plötzlich das Thermometer, ein Zeichen, dass alle niedrig siedenden Verbindungen übergegangen sind: wird jetzt die Temperatur erhöht, so erhält man noch weitere Hauptdestillate von: 240—260° (meist weniger) und von 260—275°. Da die

Phosphor-Verbindungen zum grössten Theil aus Phosphoroxychlorid bestanden, so musste die Einwirkung in der Weise hauptsächlich stattgefunden haben, dass ein weiteres Sauerstoff-Atom durch $(Cl)_2$ ersetzt worden war, und so event. „Phtalyl-Tetrachlorid“ entstanden sein. Die Chloride wurden nochmals für sich fraktionirt, ohne dass es indessen selbst bei wiederholten Versuchen gelang, constante Destillate zu erhalten. Die Hauptsache und dem Anscheine nach auch von Allem das reinste Produkt wurde bei 268—271° C. gewonnen, ferner eine beträchtliche Menge bei ca. 264—266° C. und bei 275—276°. Von diesen Fraktionen wurde der Chlor-Gehalt festgestellt:

Destillat 275—278° ergab 47.4 % „Cl“.
„ 268—271° „ 44.8 % „
„ 264—266° „ 43.2 % „

Die Chloranalysen wurden in der Weise ausgeführt, dass die abgewogene Chloridmenge mit Natrium-Alkoholat und etwas Wasser in einem Kölbchen mit Rückflusskühler einige Zeit digerirt wurde. Die Chloride wurden auf diese Weise völlig zersetzt, und es konnte dann nach der gewöhnlichen Chlorbestimmungsweise weiter verfahren werden. Das Destillat von 268—271° C. ergab in zwei durch Glühen mit Aetz-Kalk ausgeführten Analysen: 45.1 % Cl. Um einen weiteren Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Destillats von 268—271° zu gewinnen, wurde der Kohlenstoff und Wasserstoff desselben bestimmt.

1. Analyse:
C 39.8.% H 1. 8.%.
2. Analyse:
C 39.9% H 1.63.%

Da der Chlorgehalt für die Formel mit drei Atomen „Chlor“ in der Seitenkette stimmte, ausserdem aber nach der Elementar-Analyse auch noch mehr als ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül vorhanden sein muss, so konnte man a priori annehmen, dass ein Gemisch von Tetrachlorid und gewöhnlichem Phtalyl-Chlorür (ca. 57 % auf 43 %) vorliegen möchte. Bei weiterer Fraktionirung fand sich denn auch in dem bei 268° C. übergehenden Theil nur noch der Gehalt von 43,75 %, indem bei 271° C. übergehenden dagegen der von 46,2 % Cl. Ferner wurde durch Zersetzung dieser Chloride mit Wasser nur schwach verunreinigte Phtalsäure erhalten; somit konnte nur ein solches Gemisch vorliegen.

Die niedriger siedenden Produkte von 240—260° aufwärts sind ebenfalls nur Gemische von Säure-Chloriden; es zeigt sich dies schon durch den äusserst unconstanten Siedepunkt an. Bei der Zersetzung derselben mit Wasser wurde ein Gemisch von Säuren erhalten, aus dem sich im Benzolkern gechlorte Verbindungen durch Aether ausziehen liessen. Die Untersuchung derselben folgt später. (Seite 27.) Der von 240° an übergehende Theil ist meist wasserhell.

Um einer Chlorirung im Benzolkern möglichst vorzubeugen, liess ich jetzt auf ein Molekül Phtalylchlorür etwas mehr als ein Molekül Phosphorpentachlorid (10 auf 11 gr.) einwirken, da in diesem Falle der Druck des durch Bildung des Phtalylchlorür's entstandenen Phosphoroxychlorids nicht vorhanden ist. — Bei 12stündigem Erhitzen auf 200—210° C. konnte eine Einwirkung nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden. Ich erhöhte die Temperatur weitere zehn Stunden lang auf 240—245° und erhielt

so eine völlig klare, hellgelbe Flüssigkeit. Gasdruck ist in den Röhren zwar nicht vorhanden, beim Abdestilliren entweichen indessen ebenfalls Dämpfe. Die Phosphor-Verbindung geht wie früher von ca. 90° an über, auch wurden bei den gebildeten Chloriden ähnliche Siedepunkte beobachtet, wie im vorigen Versuch, aber doch im Ganzen nur wenig von 245° aufwärts bis ca. 260° siedendes Product erhalten. Das Destillat 268—271° ergab ferner durch die Analyse etwas mehr „Chlor" als im vorigen Versuch, nämlich: 47,6 %. Eine einheitliche Verbindung war also ebenfalls nicht vorhanden. Da man annehmen konnte, dass das Phtalyl-Tetrachlorid, welches ein fester Körper ist, durch das Phtalylchlorür in Lösung gehalten wird, so brachte ich einen Theil des Destillates von 260° aufwärts, in etwas Petroleumäther gelöst, in eine Krystallisirschale. Nach ca. dreiwöchentlichem Stehen in der Kälte war die Masse ziemlich fest geworden; dieselbe bestand zwar zum grössten Theil aus Phtalsäure-Anhydrid, daneben hatten sich jedoch tafelförmige, monokline Krystalle ausgeschieden. Dieselben bildeten sich beim Umkrystallisiren sehr hübsch aus und waren vollständig farblos; sie besitzen den Schmelzpunkt 88° C. — Die Chloranalyse ergab 54,83 % Cl Gehalt: ich hatte daher hier das Phtaltetrachlorid unter Händen, dessen Formel 55,04 % Cl verlangt.

Ich versuchte nun zu Beginn des letzten Sommersemesters grössere Mengen von Tetrachlorid auf diesem Wege zu erhalten, ohne indessen einen Erfolg zu erzielen: beim Behandeln des Chloridgemisches mit einem Lösungsmittel in Krystallisirschalen zersetzte sich vielmehr regelmässig die ganze Substanz.

Nach einer Mittheilung von Gerichten's (Jahrb. 1880 S. 859) erhielt derselbe ein mit dem oben beschriebenen offenbar identisches Tetrachlorid zugleich mit einem isomeren Chlorid vom Schmelzpunkt 47° C.

Beide Chloride waren auf ähnliche Weise wie in meinen Versuchen erhalten worden:

Gerichten lässt auf ein Molekül Phtalylchlorür etwas mehr als ein Molekül Phosphorpentachlorid bei 210—220° C. 48 Stunden lang einwirken und destillirt dann **nur** die Phosphor-Verbindung ab; den Rest überlässt er der Krystallisation mit Ligroïne als Lösungsmittel. — Mehrere im Laufe des Sommersemester's 1883 nach diesem Verfahren angestellte Versuche blieben jedoch ebenfalls erfolglos. Es gelang schon nicht ein Molekül Chlorür mit einem Molekül Phosphorpentachlorid bei 210—220° in 48 Stunden umzusetzen, ja selbst dann nicht, wenn die Einwirkung bei dieser Temperatur 75 Stunden constant fortgesetzt wurde.

Dagegen geht die Umsetzung bei ca. 230—245° in 15 Stunden glatt vor sich, ohne dass Gasdruck beim Oeffnen der Röhren in der Kälte vorhanden ist (wodurch bewiesen, dass die Einwirkung hauptsächlich in der gewünschten Weise stattfindet). Ich destillirte jetzt ebenfalls nur die Phosphor-Verbindung ab ( - 150°): den Rest löste ich in Ligroïne. — Später verwendete ich auch verschiedene andere Lösungsmittel: „Petroleum, Schwefelkohlenstoff" etc., es trat indessen regelmässig nach einiger Zeit „Salzsäuregasentwicklung" auf, schon nach wenig Tagen war die ganze Substanz zersetzt und Phtalylsäure-Anhydrid auskrystallisirt, ohne dass auch nur eine Spur von Krystallen des Phtalyltetrachlorid's wieder beobachtet wurde. Herr v. Gerichten hatte die Güte,

mir auf eine Anfrage hin mitzutheilen, dass er die betreffende Arbeit in dem strengen Winter 1879—80 ausgeführt, und dass nach seinen Erfahrungen eine Bedingung zur Entstehung der Krystallisation möglichst grosse Kälte und trockene Luft sei. — Ein Versuch, das Tetrachlorid durch dreiwöchentliches Abkühlen der betreffenden Lösung in einem Erlemeyer'schen Kolben mit Eis und durch Uebersaugen eines trockenen Luftstromes zur Krystallisation zu bringen, blieb ohne Erfolg.

Zu Anfang des Wintersemester 1883 nahm ich die Untersuchung für die Darstellung des Phtalyltetrachlorid's in zugeschmolzenem Rohr von Neuem auf. Die Einwirkung von einem Molekül Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Phtalylchlorür (10 auf 11 Gr.) wurde bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen (230—240°), die Phosphorverbindung völlig abdestillirt (bis ca. 150°), und die zurückbleibenden Chloride in Ligroïne gelöst in Krystallisirschalen gebracht. — (Die Maximal-Temperatur in dem Krystallisations-Raum mochte bei ca. 6° liegen.) Nach einigen Tagen krystallisirte zuerst Phtalsäure-Anhydrid, durch Zersetzung des Phtalylchlorür's entstanden, aus; ich goss jetzt die Mutterlauge in eine andere Schale ab, setzte wieder Etwas Ligroïne zu und wiederholte, da noch mehr Phtalsäure-Anhydrid auskrystallisirte, dies in derselben Weise nochmals. Es wurden so regelmässig in der letzten Mutterlauge Krystalle von Tetrachlorid vom Schmelzpunkt 88° (eventuell nur schwach verunreinigt) erhalten. Erlemeyer'sche Kolben haben sich bei der Krystallisation nicht bewährt; ich fand kleine aber hohe Krystallisirschalen am besten geeignet.

Wie ich früher zeigte, ist das Destillat 260—268° C.

und höher, welches bei der Einwirkung von einem Molekül Phtalylchlorür auf ein Molekül Phosphorpentachlorid (10 : 11) oder von einem Molekül Anhydrid auf zwei Moleküle Phosphorpentachlorid (10 : 30) entsteht, ein Gemisch von Phtalyl-Tetrachlorid und Phtalyl-Chlorür.

Dies veranlasste mich, das betreffende Destillat festverschlossen sich selbst zu überlassen, um zu sehen, ob nicht vielleicht das Tetrachlorid ohne Weiteres auskrystallisirt. Dieser Versuch zeigte sich denn auch bald von Erfolg. — Nach einigen Wochen wurden am Boden des zur Aufbewahrung dienenden Glases eine grössere Partie dieses Körpers hübsch krystallisirt in vorzüglicher Reinheit erhalten. Es zeigt indessen die Bestimmung des „Chlor-Gehaltes" der überstehenden Flüssigkeit, dass auch jetzt noch nicht alles Tetrachlorid auskrystallisirt ist, dass vielmehr ein bestimmter Theil durch das Phtalyl-Chlorür in Lösung gehalten wird.

Lässt man auf ein Molekül Phtalylchlorür ein Molekül Phosphorpentachlorid (oder auf ein Molekül Anhydrid zwei Moleküle Phosphorpentachlorid) bei hoher Temperatur einwirken (280—300°), so gelingt es fast nie, das Tetrachlorid zur Auskrystallisirung zu bringen. Es ist in diesem Falle mehr Phtalylchlorür vorhanden, welches als Lösungsmittel die Krystallisation verhindert. Findet indessen die Einwirkung bei möglichst niederer Temperatur statt (1 : 1 bei 225—230° in 70 Stunden), so setzen sich schon nach kurzer Zeit Krystalle am Boden ab. Bei der Destillation tritt meist bei ca. 150° Braunfärbung der Flüssigkeit ein, wodurch eine schwache Zersetzung angezeigt wird. Die aus dem Rückstande erhaltenen Krystalle sind nicht ganz rein und müssen daher umkrystallisirt werden. Ein

reines Produkt lässt sich sofort erhalten, wenn man die Chloride weiter destillirt und das Destillat von 260° aufwärts der Krystallisation überlässt.

Die Einwirkung von einem Molekül Anhydrid auf zwei Moleküle Phosphorpentachlorid geht rascher vor sich, als die von einem Molekül Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Phtalylchlorür, dieselbe ist bei ca. 225—230° in 25 Stunden beendigt; die raschere Umsetzung ist in diesem Falle dem stärkeren Druck, hervorgerufen durch das in grösserer Menge entstandene Phosphoroxychlorid, zuzuschreiben. Häufig kommt es vor, dass durch Zersetzung von etwas Phtalylchlorür, Phtalsäure-Anhydrid ausfällt, und dadurch das Tetrachlorid verunreinigt wird: durch Behandeln mit Ligroïne in der Kälte kann ersteres entfernt werden, da sich jenes in diesem Lösungsmittel schwer, — das Tetrachlorid leicht löst. Beim Kochen mit Wasser wird das Phtalyltetrachlorid in Salzsäure und Phtalsäure zerlegt.

Die Krystalle desselben, die anfangs wasserhell sind, überziehen sich beim Aufbewahren unter nicht ganz dichtem Verschlusse mit einer porzellanartigen Schicht, von Phtalsäure-Anhydrid herrührend. Beim Lösen in Ligroïne bleibt dieses zurück, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Tetrachlorid wieder rein erhalten.

Der Umstand, dass später, bei der Einwirkung von mehr als zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Phtalylchlorür, Säurechloride erhalten wurden, die bei der Zersetzung mit Wasser saure Produkte lieferten, welche, nach den Analysen und sonstigen Eigenschaften zu urtheilen, unzweifelhaft ein Gemisch von Mono- und Dichlorbenzoësäure repräsentiren, veranlasste mich, auch die in dem soeben beschriebenen Versuch (S. 17) auftretenden Gase näher zu untersuchen.

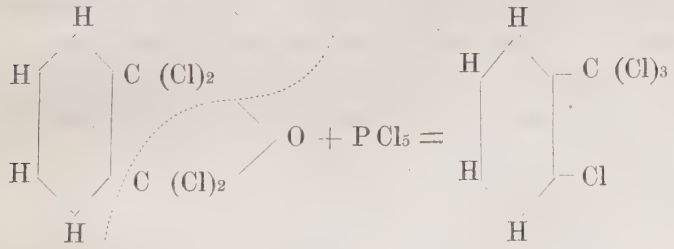
Wenn nun auch der grösste Theil des im Rohre vorhandenen Gases beim Oeffnen desselben ausströmt, so bleibt doch noch immerhin so viel in der Flüssigkeit gelöst, um derartige Untersuchungen anstellen zu können. Zu diesem Zweck brachte ich in 6 Röhren 75 gr. Phtalsäure-Anhydrid mit ca. 240 gr. Phosphorpentachlorid (ein Molekül auf zwei Moleküle) bei einer Temperatur von 280—290° in ca. 10 Stunden zur Umsetzung. Die Röhren werden nach dem Oeffnen in einen gewöhnlichen Fractionirkolben entleert, dieser dann gut verschlossen, und ein U-Rohr zum Auffangen der Phosphorverbindung vorgelegt. Hieran werden dann weiter zwei grosse U-Röhren mit Barytwasser angereiht. (Der Apparat muss selbstverständlich gut schliessen.) Beim Erwärmen des Kolbens strömt das Gas meist durch die erste mit Barytwasser gefüllte Röhre hindurch, ohne

einen Niederschlag zu erzeugen, die beigemengte Salzsäure wird hier absorbirt. Dagegen entsteht in der folgenden Röhre ein weisser, flockiger Niederschlag, der, wie qualitativ nachgewiesen, kohlensaurer Baryt ist. Gegen Ende der Gasentwicklung entsteht meist auch in dem ersten mit Barytwasser angefüllten U-Rohr eine Fällung, wenn nicht bereits saure Reaktion eingetreten ist. Der Umstand nun, dass das Gas durch die erste Vorlage mit Barythydrat hindurchstreicht, ohne sofort einen Niederschlag hervorzurufen (was bei Kohlensäure der Fall wäre), dass es ferner bei grösseren Versuchen gelingt, das Gas durch ein Kältegemisch zu verdichten, und ferner das in der letzten Vorlage gebildete Baryumchlorid liefern den Beweis, dass **eine Carboxylgruppe** unzweifelhaft als **Phosgengas** aus der Verbindung herausgeworfen wird, welches sich bekanntlich mit Wasser in Kohlensäure und Chlorwasserstoff zerlegt. Häufig wird in der ersten Vorlage ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt durch die mitgerissene Phosphor-Verbindung erzeugt. —

Durch diesen Nachweis lässt sich diese Umsetzung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid mit einem Molekül Anhydrid folgendermassen erklären:

Im ersten Verlauf der Reaction wird Phtalylchlorür gebildet: durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieses entsteht Phtalyl-Tetrachlorid; dieses wird zum Theil wieder zerlegt, indem sich Phosgengas abspaltet, und sich „Cl“ an den frei gewordenen Valenzen anlagert (Phosphorpentachlorid zerlegt sich in Phosphortrichlorid und zwei Chlor); es bildet sich so Monochlorbenzotrichlorid. Ein grosser Theil des zunächst gebildeten Phtalylchlorür's bleibt unverändert.

Wird die Einwirkung bei einer Temperatur vorgenommen, die sich zwischen 300—330° C. bewegt, so scheint ausser Monochlorbenzotrichlorid auch noch Etwas Dichlorbenzotrichlorid gebildet zu werden. Jedenfalls ist bei diesem Versuch **mehr Phosphortrichlorid** gebildet, worden, da die Phosphorverbindung schon von 80° an abdestillirt auch ist der Druck in den Röhren ein sehr beträchtlicher. Der Röhreninhalt ist tief braun, bei völligem Abdestilliren erhält man als Rückstand ziemlich viel Kohle: es ist also auch theilweise Zersetzung eingetreten. — Die Einwirkung lässt sich in folgendem Schema ausdrücken:




$$+ PCl_3 + CO(Cl)_2.$$

Wie ich schon früher anführte, liefern die Destillate von 260° C. aufwärts (ein Molekül auf zwei Moleküle bei 280° C.) bei der Zersetzung mit Wasser schwach verunreinigte Phtalsäure, dagegen die tiefer siedenden Producte im Kern gechlorte Verbindungen. Es musste nach obigen Angaben gelingen, in dem direct unter 260° C. übergehenden Destillat durch Zersetzung mit Wasser Monochlorbenzoësäure zu erhalten. Das aus den letzten sechs Röhren und auch schon früher ebenfalls von ca. sechs Röhren erhaltene Destillat (240—255° C.) wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler nach und nach durch Wasser, dem Etwas Alkohol zugesetzt

war, zersetzt, und die Flüssigkeit dann mit Aether mehrmals ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aether's wird die zurückbleibende Substanz wieder in viel Wasser, soweit als möglich, gelöst und abermals mit Aether ausgeschüttelt: dies wurde so lange wiederholt, bis der Rückstand nach Verdunsten des Aether's mit Phenol und concentrirte Schwefelsäure keine Phenolphtaleïn-Reaction mehr gab, und somit alle anhaftende Phtalsäure entfernt war. Bringt man jetzt den Rest auf ein Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus, so wird der grösste Theil einer weiteren Verunreinigung entfernt, und so schliesslich eine in Wasser schwer lösliche Säure erhalten, die zuerst bei ca. 130—133° C. schmilzt. Beim Behandeln mit Alkohol, worin die Säure leicht löslich ist, aus welcher Lösung sie durch Zusatz von Wasser wieder weiss ausfällt, stieg der Schmelzpunkt auf 134—135° C. Die Elementaranalyse ergab aus 0,303 Substanz:

0,591 gr. $CO_2$ = 0,162 C = 53,3 % C.
0,089 $H_2O$ = 0,0099 H = 3,3 % H.

die „Cl“ Bestimmung mit Kalk ausgeführt:

0,3335 Substanz = 0,339 Ag. Cl.
= 0,077 Cl = 23,1 % Cl.

Die Monochlorbenzoësäure verlangt:

| | |
|---|---|
| 53,7 % C | gefunden C 53.35. |
| 22,75 % Cl | Cl 23.01. |
| 3,1 % H | H 3.3. |

Es unterliegt daher keinem Zweifel mehr, dass die Reaction in der angegebenen Weise in Wirklichkeit verläuft. —

Unterwirft man das aus den beschriebenen Versuchen (ein auf zwei Molekül) erhaltene Destillat 260-268°

der wiederholten Destillation, so tritt allmählicher Zerfall der Verbindung ein, indem sich fortwährend Phosgengas entwickelt. Es wurden 30 Gr. davon ca. 28 mal destillirt: Der Siedepunkt fällt schon nach mehrmaliger Destillation; die Substanz nimmt (trotzdem nie bis zum Rest sondern nur etwa $^2/_3$ abdestillirt wurde, während der übergangene Theil immer wieder in den Kolben zurückgegossen wurde) erst eine bräunliche, schliesslich eine schwarze Färbung an. Man erhält eine dickflüssige, theerartige Masse, und wenn man den flüssigen Theil noch abdestillirt und als Rückstand Kohle, im Destillat verunreinigtes Phtalylchlorür (durch Zersetzung desselben mit Wasser wurde unreine Phtalsäure erhalten). Es lässt sich sehr leicht erklären, dass, wenn von dem in Lösung befindlichen Tetrachlorid Phosgengas abgespalten wird,

$$\begin{array}{c} C\ (Cl)_2 \\ \\ O \\ \\ C\ (Cl)_2 \end{array}$$

ohne dass die frei gewordenen Valenzen wieder besetzt werden, (oder eine Condensation stattfindet) ein Zerfall eintreten muss. — Dem Gewichte nach wird bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid meist weniger an Säurechloriden erhalten, als bei der Einwirkung von je einem Molekül, was sich ebenfalls aus der Bildung von Kohlenoxychlorid erklären lässt.

**Die Einwirkung von drei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid (42,5 gr. : 10 gr.)**

Die Einwirkung von drei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid verläuft bei ca. 280—290° C. in 10 Stunden: Es ist beträchtlicher Gasdruck im Rohr vorhanden. Eine wesentliche Aenderung des Siedepunkt's der Destillate gegenüber den letzten Versuch ist nicht wahrzunehmen. Die entweichenden Gase bestehen aus Phosgengas und Salzsäure. Die Phosphor-Verbindung fängt schon bei ca. 75° C. an überzugehen. Es destillirt dann, langsam steigend, bis 170° C., hierauf tropfenweise bis ca. 240° C. ab. Der Theil von 120—170° C. besteht meist aus Phosphoroxychlorid, dem etwas Säurechlorid beigemengt ist; von da bis 240° C. wird ganz wenig, dagegen von 240° ab bis 254° C. ziemlich viel einer wasserhellen Flüssigkeit, und der Rest von 260—270° C., gelblich gefärbt, erhalten. Die gelbliche Färbung ist mit ziemlicher Gewissheit beigemengtem Phtalylchlorür zuzuschreiben. Constant siedende Destillate sind ebenso wenig, wie in den früheren Versuchen, zu erzielen. Zur Zersetzung der Chloride behufs ihrer Ueberführung in die Säuren benutzte ich einen Rundkolben von ca. 1 Ltr. Inhalt mit Rückflusskühler. Derselbe wird mit ca. 250—300 gr. destillirtem Wasser gefüllt, eine Spur Alkohol und dann 10 gr. des Chlorids hinzugefügt und gekocht. Nach

einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit. Man lässt jetzt erkalten; das am Boden befindliche, noch nicht völlig zersetzte, Chlorid erstarrt zuerst. Die überstehende Flüssigkeit kann jetzt abgegossen werden; bei weiterem Erkalten fällt die Säure weiss aus. Den im Kolben befindlichen Rest behandelt man so lange weiter, bis schliesslich alles gelöst ist. Um die Säure von Salzsäure und etwa anhaftender Phtalsäure zu befreien, wird dieselbe noch einigemal in Aether gelöst, etwas Wasser hinzugefügt und ausgeschüttelt. Löst man dieselbe nach dem Verdunsten des Aethers schliesslich in heissem Wasser auf und lässt dann erkalten, so fällt sie in mikroscopischen Nadeln aus. Die so erhaltene Säure ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. Bei verschiedenen Einwirkungen (von zwei Molekül Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Chlorür) wurde fast immer dieselbe Verbindung erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 128° C. Drei Elementaranalysen ergaben:

| | 1. Analyse | 2. Analyse | 3. Analyse (Sublimat) |
|---|---|---|---|
| C | 51.1 | 50.6 | 50.7 % |
| H | 3.6 | 3.2 | 3.01 |
| Cl | 26.72 | 26.45 | |

ferner wurde noch das Baryt-Salz dargestellt, dasselbe ergab nach dem Trocknen bei 140° C.

$$Ba = 29{,}42\ \%.$$

Die sämmtlichen Analysen lassen ein Gemisch von zwei Di- und einer Monochlorbenzoësäure (oder drei Mono und ein Di) annehmen. Eine derartige Mischung müsste ergeben:

$$C = 50.90\ \%,\ H = 2.8\ \%,\ Cl = 26.9\ \%,$$

ein Baryt-Salz davon Ba = 29.4 %. Dampft man das sog. Aether-Wasser ein, so bleibt Phtalsäure als

Rückstand. Die Zersetzung der Chloride und die Ueberführung derselben in die Säuren lässt sich rascher durch Kochen mit Natronlauge erreichen; man hat nur nöthig, dann mit Salzsäure zu fällen und die organische Säure mit Aether auszuziehen. Wie ich schon erwähnte, werden auch bei der Einwirkung von drei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid nicht ausschliesslich gechlorte Benzotrichloride gebildet, ein Theil bleibt als Phtalsäurechlorid bestehen. Dies lässt sich durch den Nachweis von Phtalsäure in dem eingedampften Aether-Wasser, wie schon angegeben, aber auch dadurch beweisen, dass die erhaltenen Chloride noch die Phenolphtalein-Reaction geben. Auch bei der Einwirkung von vier und fünf Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid kann das Vorhandensein von nicht weiter angegriffenem Phtalsäurechlorid noch nachgewiesen werden.

**Die Einwirkung von vier Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid.**

Es war mir im weiteren Verlauf der Arbeit darum zu thun, auch die Dichlorbenzoësäure möglichst rein zu erhalten. Da man das (siehe Seite 31) analysirte Säuregemisch ebenso gut der Hauptsache nach für Monochlorbenzoësäure halten konnte, so lag vielleicht die Möglichkeit vor, dass bei Einwirkung von vier Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid hauptsächlich Dichlorbenzotrichlorid erhalten und daraus dann auch sichere Schlüsse auf jene Verbindung gezogen werden konnten. Ich liess (diesem Verhältniss „von einem Molekül Anhydrid auf vier Phosphorpentachlorid" entsprechend) auf ein Molekül Phtalylchlorür drei Moleküle Phosphorpentachlorid einwirken (Temperatur 280—290° C. 12 Stunden lang) und erzielte vollständige Umsetzung.

(Wenn man das Anhydrid anwenden wollte, dürfte man nur wenig davon nehmen, um die berechnete Menge Phosphorpentachlorid in der Röhre unterbringen zu können.)

Die Phosphor-Verbindung destillirte jetzt schon von 65° C. an ab. Der Siedepunkt der Chloride liegt:

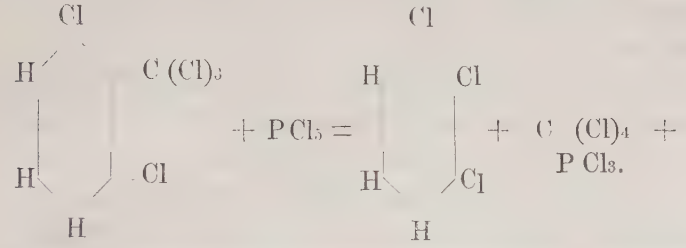
von 170° — resp. 230—252° C. (hell)
von 260—268° C. (gelblich).

Beide Destillate wurden diesmal mit Wasser in

einem Glasrohr eingeschmolzen und auf 180° C. sieben Stunden lang erhitzt. Um vollständig sicher zu sein, dass „Alles“ in die qu. Säure übergeführt ist, wurde jedes Rohrproduct noch mit Kalilauge längere Zeit gekocht; es blieb dabei (namentlich von dem ersten Destillat von 170—252° C.) ein Theil unzersetzt. Die Lösung wird abfiltrirt (der unzersetzte Theil bleibt auf dem Filter zurück), die Säure mit Salzsäure ausgefällt, und schliesslich mehrmals mit Aether ausgezogen. Der Schmelzpunkt des aus dem Destillat von 170— resp. 230—252° C. erhaltenen, im Trockenschrank getrockneten Productes liegt bei 120—125° C. Die Säure wurde nun in Alkohol gelöst. Bei Zusatz von etwas Wasser fällt ein Theil aus; nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, wurde die Mutterlauge abfiltrirt und zu dieser wieder etwas Wasser hinzugebracht. Dieses Verfahren wurde einige Male fortgesetzt, und so in der vierten fractionirten Fällung eine Säure erhalten, die aus mikroscopischen Nadeln bestand und bei 124—126° schmolz. Die Chlor Bestimmung ergab indessen, dass auch jetzt noch ein Gemisch von Mono- und Dichlorbenzoësäure vorlag.

Wie oben angeführt, blieb beim letzten Versuch (1 auf 4) ein Theil der Chloride nach 7stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser und beim weiteren Behandeln mit Kalilauge unzersetzt. Der betreffende flüssige Körper reagirte nach dem Auswaschen mit Wasser neutral und gab, mit reinem Aetzkalk geglüht, eine starke Chlorreaction. Die Eigenschaften erinnerten an gechlorte Benzole. Wenn diese Annahme richtig war, so konnte die Bildung nach den bis jetzt beschriebenen Erfahrungen nur dadurch erklärt werden,

dass die in dem gechlorten Benzotrichlorid vorhandene —C (Cl)$_3$ Gruppe ebenfalls noch abgespalten wurde; da nun aber C (Cl)$_3$ für sich nicht existenzfähig ist, so musste entweder $C_2$ (Cl)$_6$ oder C (Cl)$_4$ entstehen. Am Einfachsten liess sich die Sache so denken, dass aus:




entsteht. Perchloraethan war nicht aufzufinden, dagegen C (Cl)$_4$ und folglich damit bewiesen, dass die Reaction nach obiger Formel verläuft. Der Nachweis von C (Cl)$_4$ gelingt sehr leicht, da sich dieser Körper bezüglich der Carbylamin-Reaction genau wie Chloroform verhält, und daher selbst in kleinen Mengen noch nachzuweisen ist. C (Cl)$_4$ ist bekanntlich eine bei 77° C. siedende Flüssigkeit, musste also in dem ersten Destillat mit den Phosphor-Verbindungen „gemischt“ enthalten sein. Ich brachte in einen Reagircylinder etwas Anilin und Kalilauge (kühlte mit Eis ab, um die Zersetzung der Phosphor-Verbindungen abzuschwächen resp. zu verlangsamen) und goss jetzt „Etwas“ des ersten Destillats vom letzten Versuch hinzu; erwärmt man später die Substanz ein wenig, so tritt der so charakteristische Geruch von Carbylamin deutlich hervor. Diese Entdeckung veranlasste mich, auch die ersten Destillate von früheren Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid, bei welchen ein Molekül auf ein Molekül — zwei Moleküle

auf ein Molekül — drei Moleküle auf ein Molekül angewendet war, — dieser Reaction auf C (Cl)$_4$ zu unterwerfen.

Ich fand, dass der Carbylamin-Geruch erst im dritten Falle (ein auf drei Moleküle) deutlich wahrgenommen werden kann; es wird dadurch constatirt, dass schon hier sich Spuren von gechlorten Benzolen bilden.

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen fand ich ferner, dass selbst bei Einwirkungen von vier Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Phtalylchlorür noch ein Gemisch von Mono- und Dichlorbenzotrichlorid erhalten wird, daneben aber schon beträchtliche Mengen von Chlorbenzol. In den höher siedenden Destillaten kann immer noch Etwas Phtalylchlorür nachgewiesen werden, auch wird selbst bei ganz successiver Einwirkung im letzten Stadium noch Phosgengase abgespalten, Perchlormethan, Salzsäure, Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid gebildet.

Behandelt man das erste Destillat von 65—120° C. bei diesem Versuch (1 : 5) mit Eis, so tritt ganz allmähliche Zersetzung der Phosphor-Verbindung ein, während Tetrachlorkohlenstoff schliesslich (allerdings immer noch mit etwas Phosphoroxychlorid resp. Phosphortrichlorid verunreinigt) als schwerer flüssiger Körper zurückbleibt. Ein Tropfen dieses Rückstandes genügt, um eine starke Carbylamin-Reaction hervorzurufen.

Wurde die Einwirkung bis zu ca. sieben Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Anhydrid successive fortgesetzt, so konnte schliesslich die Bildung von Säurechloriden nicht mehr beobachtet werden, wenigstens wurden die so erhaltenen Verbindungen durch Kalilauge nicht im Geringsten angegriffen. Die Ein-

wirkung von Phosphorpentachlorid erfolgt in letzterem Falle selbst bei hohen Temperaturen (300° C.) nur sehr allmählich. Ein Theil der betreffenden Benzole war bei diesem Versuche im Rohr bereits auskrystallisirt und zwar in Nadeln, die bei ca. 220° C. schmolzen. Der andere Theil erstarrte nach dem Abdestilliren der Phosphor-Verbindung im Fractionirkolben und löste sich in Alkohol beim Kochen auf. Beim Abkühlen fiel eine beträchtliche Menge in Nadeln aus, bei ca. 86° C. schmelzend, bei Zusatz von Wasser wurde aus der abfiltrirten Mutterlauge ein weiterer Theil (ca. 65° C. Schmelzpunkt) und hierauf noch Etwas mit dem Schmelzpunkt 45—47° C. erhalten. Die Schmelzpunkte weisen auf Tetra-, Penta- und Hexa-Chlorbenzol hin, es ist indessen wahrscheinlich, dass auch Trichlorbenzol in einem früheren Stadium gebildet wird.

---

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäure-Anhydrid verläuft demnach, den vorstehenden Untersuchungen entsprechend, kurz zusammengefasst, folgendermassen:

1) Bei der Einwirkung von **je einem** Moleküle und bei ca. 180° C. Temperatur bildet sich hauptsächlich Phtalylchlorür und Phosphoroxychlorid, nebenher tritt in geringem Maasse Substitution für Wasserstoff im Benzolkern ein. Die Reaction verläuft bei höheren Temperaturen ähnlich.

2) Lässt man bei möglichst niederer Temperatur (230° C.) auf ein Molekül Anhydrid **zwei** Phosphorpentachlorid bis zur völligen Umsetzung einwirken, so erhält man ein Gemisch von Phtalylchlorür und Phtalyltetrachlorid im Destillat von 260° C. an aufwärts, aus dem

beim Aufbewahren in verschlossenem Glase, ein Theil des Letzteren auskrystallisirt; nebenbei wird „Monochlorbenzotrichlorid“ gebildet, indem sich C O $Cl_2$ abspaltet; wird eine höhere Temperatur zur Umsetzung angewandt, so entsteht weniger Phtalyltetrachlorid, dagegen mehr des Letzteren, eventuell etwas Dichlorbenzotrichlorid.

3) Bei Einwirkung von **drei** Molekülen Phosphorpentachlorid auf **ein** Molekül Anhydrid (bei ca. 280° C. in zwölf Stunden) erhält man Gemische von Phtalylchloriden, Mono- und Dichlorbenzotrichlorid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosgengas, Spuren von Perchlormethan und von gechlorten Benzolen.

4) Bei der Einwirkung von **vier** Molekülen Phosphorpentachlorid auf **ein** Molekül Anhydrid werden ähnliche Gemische, wie bei 3) erhalten, doch hat sich mehr Chlorbenzol gebildet.

5) Bei Einwirkung von **noch mehr** Phosphorpentachlorid auf **ein** Molekül Anhydrid schreitet der Zerfall der Säurechloride successive weiter fort; bei sieben Molekülen auf ein Molekül sind keine Säurechloride mehr nachzuweisen, indem „Alles“ in Chlorbenzole übergeführt ist.

---

„Limpricht“ hat früher (An. 134. S. 55) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylchlorid untersucht und gefunden, dass, wenn die Einwirkung von je einem Molekül dieser Körper auf einander in zugeschlossenem Rohr bei möglichst niederer Temperatur (180° C.) vorgenommen wird, hauptsächlich Benzotrichlorid, entsteht; nebenbei bildet sich Monochlorbenzotrichlorid

und eventuell auch (was indessen nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist) kleine Mengen von Dichlorbenzotrichlorid. Ich habe denselben Versuch angestellt und gleiche Beobachtungen gemacht. — Auf das im Destillat 212—218° C. erhaltene Benzotrichlorid, liess ich ferner zwei Moleküle Phosphorpentachlorid bis zur völligen Umsetzung bei 280° C. in zugeschmolzenem Rohr einwirken. Das Hauptdestillat wurde bei 240—250° C. erhalten (im Fractionirkolben blieb nur ein sehr geringer Rest zurück); derselbe ist wasserhell und liefert beim Zersetzen mit Kalilauge ein Gemisch von Chlorbenzoë-Säuren mit ganz ähnlichen Eigenschaften, wie das oben beschriebene Gemisch von Mono- und Dichlorbenzoësäure. Der unterhalb 230° C. übergehende kleinere Theil erwies sich als ein Gemisch von Säurechloriden und gechlorten Benzolen. Das erste Destillat, welches (von 70° C. an aufwärts) die Phosphorverbindungen enthält, gibt bei Behandeln mit Kalilauge und Anilin die Carbylamin-Reaction. Ganz dasselbe Verhalten zeigte sich bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül aus Toluol dargestelltes Benzotrichlorid. Es steht daher zweifellos fest, dass es immer nur gelingt auf die angegebene Art und Weise eine theilweise Chlorirung dieser Benzolderivate ohne Zersetzung zu erzielen. Wird die Einwirkung von Phosphorpentachlorid fortgesetzt, so wird schliesslich, indem sich der Körper der Seitenkette vollständig entledigt, als Endprodukt $C_6(Cl)_6$ erhalten.

Man ist zur Annahme berechtigt, dass viele andere Benzolderivate sich ganz ebenso verhalten.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn **Professor Dr. Ad. Claus** ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Prof. Dr. Ad. Claus**, sowie Herrn **Prof. Dr. C. Willgerodt** für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

**Rudolf Hoch.**